Lane Medical Library

Beiträge zur Kenntnis des Thujons, Isothujons und Thujamenthons.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doctorwürde

der hohen philosophischen Fakultät

der Kgl. Christian-Albrechts-Universität zu Kiel

vorgelegt von

Friedrich Freist

aus Engelnstedt im Herzogtum Braunschweig.

Opponenten:

Herr Dr. phil. Werner.
Herr cand. chem. Freist.
Herr cand. phil. du Roi.

KIEL,
Druck von P. Peters
1900.

Beiträge zur Kenntnis des Thujons, Isothujons und Thujamenthons.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doctorwürde

der hohen philosophischen Fakultät

der Kgl. Christian-Albrechts-Universität zu Kiel

vorgelegt von

Friedrich Freist

aus Engelnstedt im Herzogtum Braunschweig.

Opponenten:

Herr Dr. phil **Werner.**
Herr cand. chem. **Freist.**
Herr cand. phil. **du Roi.**

KIEL,
Druck von P. Peters
1900.

No. 13.
Rectoratsjahr 1900/1901.
Zum Druck genehmigt:
Dr. L. Weber,
z. Z. Dekan.

Meinen lieben Eltern

gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA40153718_0162

Einleitung.

I. Teil.

In der vorliegenden Arbeit sind einige Versuche beschrieben, welche angestellt wurden, um zu der Aufklärung über die Constitution und den inneren Zusammenhang des Thujons, Isothujons und Thujamenthons beizutragen.

Bevor ich jedoch zu dem Teil der Arbeit übergehe, welcher meine eigenen Versuche und die Schlussfolgerungen aus denselben enthält, will ich das vorausschicken, was über die Constitution und den Zusammenhang der drei Körper bisher vermutet und bekannt war.

Denn wegen der nahen Beziehungen der drei Verbindungen zu einander ist es im folgenden oft erforderlich, bei der Erörterung eines Versuches auf einen schon früher beschriebenen Versuch einen Rückblick zu werfen, oder die nähere Kenntnis eines der drei Körper vorauszusetzen, bevor seine Besprechung in den Zusammenhang der Arbeit hineingepasst hätte.

Das Thujon ist ein Keton der Terpenreihe und hat die Molekularformel $C_{10}H_{16}O$. Es wurde zuerst von *Schweizer*[1]) im Thujaöl aufgefunden und als ein sauerstoffhaltiger Körper erkannt, dessen Zusammensetzung *Jahns*,[2]) welcher das Thujon ebenfalls, wenn auch noch nicht in reinem Zustande, aus dem Thujaöl durch fractionierte Destillation gewann, ermittelte.

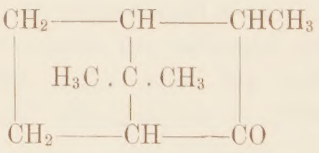
Wallach[3]) hat darauf das Thujaöl eingehender untersucht und die Fraction desselben von 195—199°, welche das von

1) Ann. 52. 398.
2) Arch. Pharm. 221. 748.
3) Ann. 272. 99.

Schweizer und *Jahns* entdeckte Thujon enthielt, mit Ammoniumformiat behandelt. Als *Wallach* das Chlorhydrat der so dargestellten Base der trockenen Destillation unterwarf, ging ein Teil desselben unverändert über, während ein anderer Teil sich unter Abscheidung eines Kohlenwasserstoffs zersetzte. Da sich nun bekanntlich bei der trockenen Destillation nur die Chlorhydrate ungesättigter Basen zersetzen, war anzunehmen, dass die von *Wallach* erhaltene Base keinen einheitlichen Körper bildete, sondern das Gemisch zweier Basen darstellte, von denen die eine gesättigt, die andere ungesättigt war.

Daraus durfte man natürlich den Rückschluss machen, dass auch das Ausgangsmaterial aus einem gesättigten und einem ungesättigten Keton bestand, was den genannten früheren Forschern entgangen war.

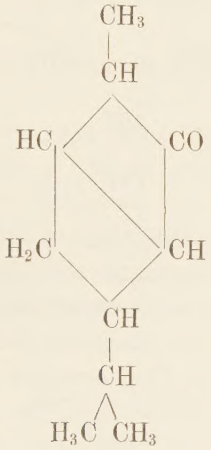
Bei näherer Untersuchung dieser Verhältnisse entdeckte *Wallach* in der betreffenden Fraction des Thujaöls neben dem Thujon ein gesättigtes Keton $C_{10}H_{16}O$, welches das l—Fenchon war, dem nach den letzten Beobachtungen folgende Formel zukommt:



Um die Natur des andern Bestandteiles festzustellen, behandelte *Wallach* darauf das Thujon, nachdem es vom l-Fenchon gereinigt war, für sich mit Ammoniumformiat und erhielt so eine Base, deren Chlorhydrat sich bei der trockenen Destillation glatt in Salmiak und einen Kohlenwasserstoff zersetzte, welchem *Wallach* den Namen Thujen beilegte.

Demnach unterlag es nach den bisherigen Erfahrungen keinem Zweifel, dass das Thujon eine ungesättigte Verbindung sei, womit auch die leichte Oxydierbarkeit des Thujons durch eine verdünnte Lösung von Kaliumpermanganat in der Kälte im Einklang zu stehen schien.

Dieser Anschauung widersprach nach *Semmler*[1]) das physikalische Verhalten des Thujons, denn dieses liess auf eine gesättigte Verbindung mit einer Diagonalbindung schliessen, welcher *Semmler* die aus folgender Constitutionsformel ersichtliche Lage zuwies:



Wallach und *Semmler* haben auch aus dem bei 54° schmelzenden Thujonoxim durch Reduktion eine Base $C_{10}H_{17}NH_2$ dargestellt, welche *Wallach* Thujylamin genannt hat. Das Chlorhydrat dieser Base zersetzt sich gleichfalls bei der trocknen Destillation unter Abscheidung von Thujen $C_{10}H_{16}$.

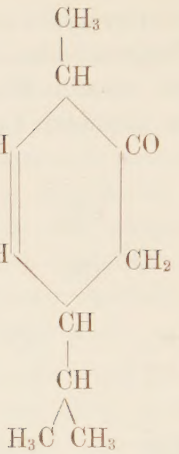
Während das Thujylamin von *Wallach* und *Semmler* näher untersucht war, war von der durch Behandlung des Thujons mit Ammoniumformiat gewonnenen Base ausser der Zersetzlichkeit ihres Chlorhydrates bei der trockenen Destillation nichts bekannt.

Wenn man das Thujon mit verdünnter Schwefelsäure kocht, so geht es unter Umlagerung in das isomere Isothujon $C_{10}H_{16}O$ über.

Das Isothujon ist unzweifelhaft eine ungesättigte Verbindung, welcher man vielleicht folgende Constitutionsformel zuschreiben darf:[2])

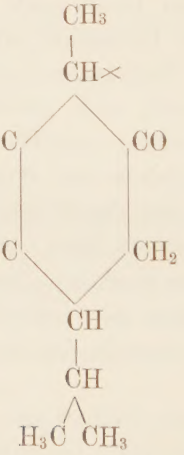
[1]) Ber. 27. 875.

[2]) Vergl. neuerdings Ber. 1900, I 275.



Reduzieren wir das Isothujon mit Natrium und Alkohol, so erhalten wir zunächst einen gesättigten Alkohol $C_{10}H_{19}OH$, das Thujamenthol, und dieses giebt bei der Oxydation mit Chromsäure das gesättigte Keton Thujamenthon $C_{10}H_{18}O$.

Dem Thujamenthon würde, falls die eben gegebene Constitutionsformel des Isothujons richtig ist, folgende Structur zukommen:



Wenn wir diese Formel gelten lassen wollen, kommen wir aber mit dem Tetrahydrocarvon in Widerspruch, da für dieses

[1]) Vergl. Ber. 1900, I 275.

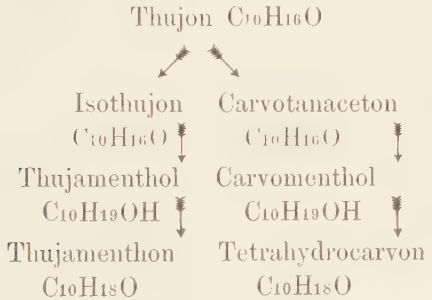
dieselbe Constitution angenommen wird. Ausserdem müssten sich dann auch verschiedene isomere Thujamenthone auffinden lassen, da wir im obigen Formelbilde ein asymmetrisches Kohlenstoffatom haben, welches mit einem $\times$ bezeichnet ist.

Bis jetzt ist aber nur ein optisch inactives Thujamenthon bekannt, während die entsprechenden Isomeren des Tetrahydrocarvons aufgefunden sind.

Auch das Tetrahydrocarvon $C_{10}H_{18}O$ steht zum Thujon in naher Beziehung.

Denn das Thujon geht beim Erhitzen im Einschmelzrohr auf höhere Temperatur in das Carvotanaceton $C_{10}H_{16}O$ über; dieses giebt bei der Reduction das Carvomenthol $C_{10}H_{19}OH$, welches bei der Oxydation das Tetrahydrocarvon liefert.

Die Beziehungen zwischen dem Thujon, Isothujon, Thujamenthon und Tetrahydracarvon werden durch folgende Zusammenstellung veranschaulicht:



II. Teil.

Die Fragen, welche nach dem bisher gesagten für die Untersuchung von besonderem Interesse waren, lassen sich in folgende Sätze zusammenfassen:

1. Ist die von *Semmler* aufgestellte Thujonformel haltbar, oder lässt sich ein endgültiger Beweis gegen dieselbe erbringen?

2. Werden wir, wenn das Thujon eine ungesättigte Verbindung ist, durch Reduction desselben zum Thujamenthon oder Tetrahydrocarvon gelangen?

3. Ist die durch Behandlung des Thujons mit Ammoniumformiat erhaltene Base mit dem Thujylamin, welches durch Reduction des bei 54 ° schmelzenden Thujonoxims entsteht, identisch oder nicht?

4. Wenn wir durch Reduction des Isothujons mit Alkohol und Natrium das Thujamenthol und aus diesem das Thujamenthon durch Oxydation gewinnen, können wir dann auch direkt vom Isothujon durch Sättigen der Aethylenbindung zum Thujamenthon gelangen, oder werden wir so das Tetrahydrocarvon erhalten?

5. Da die zugehörige Base des Thujamenthons noch unbekannt war, war es für die Charakterisirung dieses Ketons von Interesse, dieselbe darzustellen.

6. Um die Constitution des Thujamenthons zu ermitteln, waren im Privatlaboratorium des Geheimrat *Wallach* Oxydationsversuche mit dem Keton gemacht, welche noch nicht abgeschlossen waren und deshalb eine Wiederaufnahme verlangten.

Bei der Beschreibung der Versuche würde es nahe liegen, mit dem Thujon zu beginnen aber aus Zweckmässigkeitsgründen ist es erforderlich, zuerst die mit dem Thujamenthon angestellten

Versuche zu erörtern und die mit dem Thujon vorgenommenen Versuche am Schluss zu besprechen.

Das Thujamenthon war schon früher im Privatlaboratorium des Geheimrat *Wallach* mit einem Molekyl Chromsäure oxydiert;[1]) dabei hatte sich eine flüssige Ketonsäure $C_{10}H_{18}O_3$ und ein festes Ketolacton $C_{10}H_{16}O_3$ gebildet, welches in trockenem Aether gelöst, von Ammoniakgas nicht angegriffen wurde, und dieser Umstand war zur Trennung des Gemisches beider Körper benutzt.

Als ich diesen Versuch wiederholte, wurde neben dem früher schon erhaltenen Lacton ein stickstoffhaltiges Produkt gewonnen, welches bei 172—173° schmolz und sich in alkoholischer Lösung neutral verhielt.

Der Körper zeigte nicht die Reaction eines Ammoniumsalzes nnd hat, wie sich aus seiner Analyse ergiebt, die empirische Formel $C_{10}H_{19}O_2N$.

Wie die Reaction bei der Bildung dieses Körpers verlaufen ist, lässt sich vorläufig nicht sagen, da die Constitution des Thujamenthons und seiner Oxydationsprodukte noch zu unbekannt ist, um daran stichhaltige Hypothesen knüpfen zu können. Die zu dem Thujamenthon gehörige Base $C_{10}H_{19}NH_2$, das Thujamenthylamin, war noch nicht bekannt, es wurde daher zu ihrer Darstellung das Thujamenthonoxim in alkoholischer Lösung mit Natrium reduziert und die so gewonnene Base durch ihr Chlorhydrat und ihren Harnstoff charakterisiert.

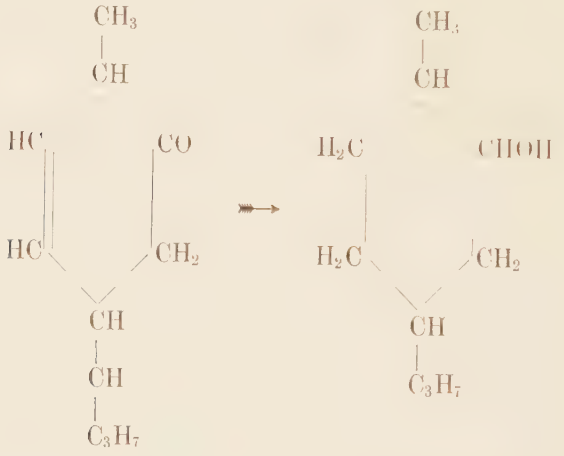
Das Thujamenthylamin wurde mit salpetriger Säure in einen Alkohol übergeführt, und dieser zu dem entsprechenden Keton oxydiert, in welchem wir das Ausgangsmaterial wiedererhielten. Durch diesen Versuch ist die Zusammengehörigkeit des Thujamenthylamins zu Thujamenthon sichergestellt, was um so notwendiger war, als bei entsprechenden Reactionen gelegentlich Umlagerungen beobachtet worden sind.

Da wir durch Reduction des eine Äthylenbindung enthaltenden Isothujons mit Alkohol und Natrium das Thujamenthol erhalten, welches bei der Oxydation das gesättigte Thujamenthon $C_{10}H_{18}O$ giebt, so lag die Vermutung nahe, dass wir durch eine

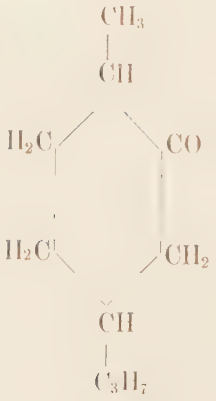
[1]) Vergl. neuerdings Ber. 1900, I 275.

einfache Sättigung der Äthylenbindung im Isothujon direkt zum Thujamenthon gelangen würden. Dieser Vorgang wird durch folgende Formelbilder veranschaulicht, wenn wir die für das Isothujon aufgestellte Strukturformel beibehalten:

a.

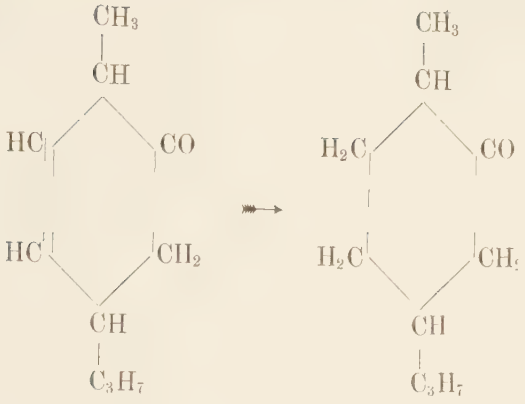


Isothujon Thujamenthol.



Thujamenthon.

b.



Isothujon Thujamenthon.

Anderseits war auch wegen der Beziehungen des Isothujons zum Tetrahydrocarvon die Möglichkeit vorhanden, dass wir diesen Körper erhalten würden.

Es wurde daher das Isothujon mit Jodwasserstoffsäure behandelt in der Absicht, dieselbe zunächst an die Äthylenbindung zu addieren und dann durch Reduction mit Zinkstaub und Eisessig das Jod durch Wasserstoff zu ersetzen, um so zu einem gesättigten Keton zu gelangen.

Nachdem die für die Reaction geeigneten Bedingungen festgestellt waren, verlief dieselbe verhältnismässig glatt, und ich erhielt ein gesättigtes Keton $C_{10}H_{18}O$, welches mit dem Tetrahydrocarvon identisch zu sein scheint, wenn auch kein absoluter Beweis dafür erbracht werden konnte. Denn, während der Schmelzpunkt des Oxims aus dem neuen Keton $C_{10}H_{18}O$, welcher bei 103—104° liegt, nur um einen Grad vom Schmelzpunkt des Tetrahydrocarvonoxims abweicht, liegt der Schmelzpunkt des Semicarbazons aus dem neuen Keton unscharf bei 197—198° und differiert um 23 Grade mit demjenigen des Semicarbazons aus Tetrahydrocarvon.

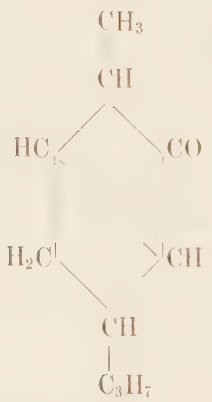
Diesem Umstande darf man aber kein allzugrosses Gewicht beilegen, da die Semicarbazone bei der Charakterisierung von Ketonen keine zuverlässigen Anhaltspunkte bieten.

Neben dem erwähnten Oxim vom Schmelzpunkt 103—104° wurde zugleich ein anderes in geringer Menge aufgefunden, dessen Schmelzpunkt trotz häufigen Umkrystallisierens nickt über 78—79°

stieg. Dieses Oxim war nur in so geringer Menge vorhanden, dass es nicht analysiert werden konnte, und wurde bei der Wiederholung der Versuche nicht wieder erhalten.

Um der Beantwortung der Frage nach der Constitution des Thujons näher zu kommen, wurde zunächst der Versuch gemacht einen Beweis für oder gegen die Thujonformel von *Semmler* zu erbringen; bei der Condensation von Aldehyden mit Ketonen reagiert nämlich die Aldehydgruppe mit dem Wasserstoff desjenigen Kohlenstoffatoms, welches der Carbonylgruppe im Keton benachbart ist, indem der Aldehydsauerstoff mit zwei Wasserstoffatomen der betreffenden Methyl- oder Methylengruppe austritt.

Wenn wir die Thujonformel von *Semmler* betrachten.



so scheint eine Condensation des Thujons mit einem Aldehyd ausgeschlossen zu sein, da die der Carbonylgruppe benachbarten Kohlenstoffatome nur je ein Wasserstoffatom tragen.

Trotzdem gelang es, ein Condensationsprodukt des Thujons mit Benzaldehyd zu erhalten und so die Unmöglichkeit der Thujonformel von *Semmler* zu beweisen. Der Versuch steht im Einklang mit der von *Wallach* beobachteten Bildung einer Oxymethylenverbindung aus Thujon.[1])

Um nun einen direkten Beweis für die ungesättigte Natur

[1]) Ber. 1895. 33.

des Thujons zu erbringen, wurde dasselbe analog dem Isothujon mit Jodwasserstoffsäure behandelt. Es gelang indessen trotz wiederholter Versuche nicht, so ein gesättigtes Keton aus dem Thujon zu gewinnen; vielmehr lagerte sich dieses, wie es auch beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure geschieht, in das Isothujon um, was wir jedenfalls dem Einfluss der Jodwasserstoffsäure zuzuschreiben haben.

Wir kommen nun zu der Base, welche aus dem Thujon durch Erhitzen mit Ammoniumformiat entsteht.

Während *Wallach* auf diesem Wege eine ungesättigte Base erhielt, deren Chlorhydrat bei der trockenen Destillation sich zersetzte, habe ich durch Kochen des Thujons mit Ammoniumformiat im Kolben eine gesättigte Base $C_{10}H_{19}NH_2$ erhalten.

Diese Base ist identisch mit dem Thujamenthylamin. Wenn wir das Thujon mit Ammoniumformiat erhitzen, so erhalten wir zunächst unter Reduction der Ketongruppe die Formylverbindung einer gesättigten Base.

Dabei ist aber in unserm Falle die Reaction nicht stehen geblieben, sondern der reduzierende Einfluss der Ameisensäure hat sich auch auf eine Bindung im Ringe selbst erstreckt, und wir haben aus dem Thujon $C_{10}H_{16}O$ direkt das gesättigte Thujamenthylamin $C_{10}H_{19}NH_2$ gewonnen.

Dieses ist ein neuer Weg, um vom Thujon zum Thujamenthon zu gelangen, der um so interessanter ist, da man zu ihm kein Analogon kennt, und andere Ketone, in welchen man eine ungesättigte Bindung annimmt, wie das Carvon, bei der Behandlung mit Ammoniumformiat dieselben Basen geben, die auch bei der Reduction ihrer Oxime entstehen.

Experimenteller Teil.

Oxydation des Thujamenthons.

Nach der durch Privatmitteilung erhaltenen Vorschrift wurden 20 gr reines Thujamenthon in 20 ccm Eisessig gelöst, unter Kühlung in ein Gemisch von 20 gr Chromsäure in 20 ccm Wasser und 100 ccm Eisessig eingetragen und dann auf dem Wasserbade erwärmt, bis die Flüssigkeit eine grüne Farbe angenommen hatte, was nach etwa 30—40 Minuten der Fall war.

Die erkaltete Flüssigkeit wurde mit der doppelten Menge Wasser und mit einer etwas mehr als der angewendeten Menge Chromsäure entsprechenden Quantität Schwefelsäure in verdünntem Zustande versetzt. Nachdem der Eisessig und das unveränderte Thujamenthon mit Wasserdampf abdestilliert war, wurde die zurückgebliebene Flüssigkeit auf dem Wasserbade eingeengt, und der ätherische Extrakt derselben nach dem Verdunsten des Äthers der Destillation im Vacuum unterworfen.

Die erste Fraction ging unter 13—14 mm Druck bei 130—150° über und die zweite unter demselben Druck bei 150 bis 160°. Nach den frühern Versuchen sollte die höhere Fraction ein Ketolacton $C_{10}H_{16}O_3$ enthalten, sie wurde daher, als sich aus derselben keine Krystalle abschieden, analysiert.

Berechnet für $C_{10}H_{16}O_3$:	Gefunden:
C = 65,22%	C = 64,88%
H = 8,70 „	H = 8,68 „

Aus der Analyse ging hervor, pass die höhere Fraction das betreffende Lacton enthielt, aber noch keine einheitliche Sub-

stanz darstellte. Die niedere Fraction sollte nach den früheren Versuchen eine Ketonsäure $C_{10}H_{18}O_3$ enthalten; es war daher anzunehmen, dass dem Lacton noch eine Beimengung dieser Säure anhaftete, und umgekehrt auch die erste Fraction vom Ketolacton nicht völlig frei war.

Es wurde daher, um die Säure abzuscheiden, in die trockene ätherische Lösung beider Fractionen ein kräftiger Strom von Ammoniakgas eingeleitet, welches nach früherer Erfahrung unter dieser Bedingung nicht mit dem Ketolacton reagierte.

Dabei gab die niedere Fraction reichlich einen weissen Niederschlag, der gleichfalls aus der andern Fraction, wenn auch in geringerer Menge, erhalten wurde. Der Niederschlag wurde auf dem Thonteller abgepresst und die nach Verdunsten des Äthers hinterbliebene Flüssigkeit im Vacuum rektifiziert, nachdem sie zuvor durch Waschen mit einer Sodalösung von ihr noch anhaftenden Säureresten befreit war.

Die erste, unbedeutende Fraction ging unter 17 mm Druck bei 165—168° über, der Hauptteil unter demselben Druck bei 194—196°.

Beide Fractionen wurden durch Kältemischung gekühlt und mit einem Kryställchen des früher im Privatlaboratorium des Geheimrat *Wallach* erhaltenen Ketolactons geimpft. Aus der höheren Fraction schieden sich beim Reiben der Gefässwandung sofort Krystalle ab, und nach mehrstündigem Stehen im Eisschrank war sie zum grossen Teil erstarrt. Die Krystalle wurden auf dem Thonteller abgepresst und zeigten nach dem Umkrystallisieren aus Petroläther den Schmelzpunkt 39—41°, wodurch sie sich mit dem früher dargestellten Ketolacton identifizierten.

Der Ammoniakniederschlag des Oxydationsproductes vom Thujamenthon.

Der durch Ammoniak erhaltene Niederschlag zeigte nicht die Reaction eines Ammoniumsalzes; seine alkoholische Lösung verhielt sich gegen Lackmuspapier neutral, und Stickstoff wurde in ihm auf bekannte Weise nachgewiesen.

Nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol schmolz derselbe bei 172—173°.

Analyse.

I.	II.
C = 64,21 %	C = 64,43 %
H = 10,37 „	H = 10,69 „

Stickstoffbestimmung.

I.	II.
N = 7,65 %	N = 7,47 %

Aus diesen Analysen wurde die empirische Formel $C_{10}H_{19}O_2N$ berechnet.

Thujamenthon

$C_{10}H_{18}O$.

Thujamenthylamin

$C_{10}H_{19}NH_2$.

Das durch Kaliumpermanganat gereinigte Thujamenthon wurde in sein Oxim übergeführt und dieses nach der Vorschrift von *Wallach*[1]) durch Reduction in die Base umgewandelt.

10 gr Thujamenthonoxim wurden in 75 ccm abs. Alkohol gelöst, und in die siedende Flüssigkeit in kleinen Teilen 15 gr Natrium eingetragen. Während der Operation wurden allmählich noch 60 ccm Alkohol nachgefügt, um die Ausscheidung von krystallinischem Natriumäthylat zu verhindern.

Nachdem sich das Natrium gelöst hatte, wurde mit Wasserdampf abgeblasen und die Vorlage gewechselt, sobald eine schwache Trübung anzeigte, dass sämmtlicher Aethylalkohol übergegangen war.

Die Base wurde abgehoben und über Aetzkali getrocknet. Dann wurde sie im Vakuum unter Durchleiten eines schwachen Luftstromes, der durch Kalilauge und Schwefelsäure zuvor gereinigt war, destilliert und darauf nochmals unter gewöhnlichem Druck; dabei ging sie zwischen 198 und 200° glatt über.

[1]) Ann. 286, S. 98.

Chlorhydrat des Thujamenthylamins.

Das wässerige Destillat der Base wurde mit Salzsäure angesäuert und zur Trockene gedampft. Dabei hinterblieb das Chlorhydrat der Base, welches durch Umkrystallisieren aus Methylalkohol in Blättchen erhalten wurde, die bei 192—193° schmolzen.

Das Chlorhydrat wurde auch durch Einleiten von Salzsäuregas in die trockene ätherische Lösung der reinen Base dargestellt

Analyse.

Berechnet für $C_{10}H_{19}NH_2ClH$:	Gefunden:
C = 62,95%	C = 62,82%
H = 11,75%	H = 11,52%

Harnstoff aus Thujamenthylamin.

Das salzsaure Salz der Base wurde in Wasser gelöst und nach dem Hinzufügen einiger Tropfen Essigsäure mit einer wässerigen Lösung von cyansaurem Kalium in der Hitze versetzt.

Die Flüssigkeit wurde solange auf ihre Siedetemperatur erhitzt, bis sich der Harnstoff in dicken weissen Flocken ausschied. Derselbe schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol bei 205—206°.

Analyse.

Berechnet für $C_{11}H_{22}N_2O$:	Gefunden:
	I
C = 66,66%	C = 67,41%
H = 11,11%	H = 11,34%
	II
	C = 67,57%
	H = 11,06%

Phenylharnstoff des Thujamenthylamins.

Zu einem Gramm der Base wurden 0,8 gr Carbanil gefügt, und das Gemisch in einem gut verkorkten Erlenmeyerkolben aufbewahrt. Als sich nach zwei Tagen noch keine Krystalle abgeschieden hatten, wurde etwas trockener Petroläther vorsichtig hinzugegeben, aber auch so blieb die ganze Masse nach dem Verdunsten des Petroläthers flüssig. Sie wurde deshalb in eine Schaale gegossen und unter den Exsikkator gestellt. Nach mehreren Monaten hatte sie sich in einen zähen Syrup verwandelt, welcher keine Spur von Krystallen zeigte.

Benzylidenverbindung des Thujamenthylamins.

Zu 0,5 gr der Base wurden 0,34 gr Benzaldehyd gegeben. Es trat unter Erwärmung eine lebhafte Reaction ein, indessen blieb das Gemisch flüssig und konnte auch durch Kältemischung nicht zum Erstarren gebracht werden.

Keton aus dem Thujamenthylamin.

In einem Rundkolben wurde die reine Base mit einer gesättigten wässerigen Lösung von Oxalsäure versetzt, und das Gemisch geschüttelt, bis der Geruch nach der Base verschwunden war. Das oxalsaure Salz schied sich sofort als weisser Niederschlag aus, welcher im Wasser ausserordentlich schwer löslich war. Dann wurde mit etwas Wasser verdünnt, einige Tropfen Schwefelsäure hinzugefügt, und der Kolben mit Rückflusskühler und Tropftrichter versehen. Aus dem Tropftrichter wurde zu der Flüssigkeit unter Erwärmen eine conc. wässerige Lösung von Natriumnitrit ziemlich schnell zugegeben. Dabei trat eine lebhafte Reaction ein, die durch fortgesetztes Erwärmen des Kolbeninhalts befördert wurde. Nach dem Erkalten wurde mit Wasserdampf ein Oel überdestilliert, welches den Geruch des Thujamenthols zeigte. Das Oel wurde im Scheidetrichter abgehoben und das wässerige Destillat, in dem sich ein Teil desselben gelöst hatte, ausgeäthert. Um etwa gebildeten Salpetrig-

säureester zu verseifen, wurde das Produkt mit Natronlauge ungefähr 20 Minuten gekocht und wiederum mit Wasserdampf überdestilliert. Der Alkohol wurde mit Chromsäure oxydiert, und das so gewonnene Keton in das Oxim übergeführt.

Oxim des Ketons aus Thujamenthylamin.

Das Keton wurde in absolutem Alkohol in der Weise gelöst, dass auf 1 gr Keton 3 ccm Alkohol kommen. Zugleich wurde eine conc. wässerige Lösung von etwas mehr als der berechneten Menge salzsaurem Hydroxylamin bereitet und eine gleichfalls conc. wässerige Lösung von etwas mehr Aetzkali, als der angewendeten Menge salzsaurem Hydroxylamin entsprach. Dann wurden alle drei Flüssigkeiten bis auf ihre Siedetemperatur erhitzt, und das salzsaure Hydroxylamin zu der alkoholischen Lösung des Ketons gefügt, welche dabei vollkommen klar bleiben muss. In dieses Gemisch wurde dann so schnell, wie es die Heftigkeit der Reaktion erlaubte, die Lösung von Aetzkali heiss eingetragen. Das gebildete Chlorkalium muss dabei sofort ausfallen und die Flüssigkeit darf keine zwei Schichten zeigen. Sollte dieses doch der Fall sein, so muss schnell noch so viel abs. Alkohol zugegeben werden, bis dieselben beim Schütteln verschwinden.

Nach dem Erkalten wurde die ganze Masse über Eisstücke gegossen, und das Oxim durch Zusatz von Wasser ausgefällt. Dasselbe schmolz nach dem Umkrystallisieren bei 96—97 ° und war mit dem Thujamenthonoxim identisch.

Isothujon.

Behandlung des Isothujons mit Jodwasserstoffsäure.

Bei der Behandlung des Isothujons mit Jodwasserstoffsäure wurde nach der Vorschrift von *Knoevenagel*[1]) verfahren.

[1]) Ann. 257, 150.

10 gr Isothujon vom Siedepunkt 230—235 ° wurden mit einer Lösung der molekularen Menge Jodwasserstoffsäure vom spec. Gewicht 1,9 in Eisessig versetzt. Das Gemisch wurde, nachdem noch das Sechsfache seines Volumens an Eisessig nachgefügt war, 12 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen und dann unter Kühlung mit kleinen Portionen Zinkstaub versetzt, bis die dunkelbraune Farbe der Flüssigkeit verschwunden war. Nachdem dieses Gemisch 24 Stunden bei Zimmertemperatur gestanden hatte, wurde es auf dem Wasserbade erwärmt, bis eine Probe desselben die *Beyer*'sche [1]) Jodreaction nicht mehr zeigte, wozu ein Erwärmen von etwa 20 Minuten erforderlich ist. Dann wurde vom Zinkstaub abfiltriert, dieser mit Eisessig nachgewaschen und schliesslich das Filtrat mit Natronlauge übersättigt. Dabei schied sich ein gelbes Oel aus, welches mit Wasserdampf überdestilliert wurde.

Dieses Oel reducierte eine Lösung von Kaliumpermanganat in der Kälte noch sehr stark und wurde deshalb mit einer etwa dreiprocentigen Lösung desselben unter Kühlung kräftig durchgeschüttelt. Nachdem so das Isothujon zerstört war, wurde das Oel mit Wasserdampf übergetrieben und in das Oxim umgewandelt. Dieses erstarrte sehr bald und schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol bei 103—104 °.

Da aber die Ausbeute sehr gering war, wurde dieser Versuch wiederholt. Das Oxim wurde in derselben Weise erhalten, aber beim Umkrystallisieren desselben aus Methylalkohol, schied sich aus den Mutterlaugen ein Oxim aus, dessen Schmelzpunkt nicht über 78—79 ° zu bringen war, trotz wiederholten Umkrystallisierens. Dies Oxim trat bei den folgenden Versuchen nicht wieder auf und war nur in so geringer Menge vorhanden, dass es nicht analysiert werden konnte.

Da auch der zweite Versuch keine günstige Ausbeute ergab, wurden nunmehr Portionen von je 5 und 10 gr Isothujon mit der entsprechenden Menge Jodwasserstoffsäure in Eisessiglösung zwei Wochen sich selbst überlassen, in der Hoffnung, durch eine längere Einwirkung auch die Stärke der Reaktion zu

[1] Ann. 278, S. 99.

vergrössern; dieser Versuch war vollkommen erfolglos, denn das Oxim aus dem gewonnenen Produkt war Isothujonoxim.

Da die Reaction nach den gewonnenen Erfahrungen keineswegs glatt zu verlaufen schien, so handelte es sich jetzt darum, durch Versuche festzustellen, unter welchen Bedingungen dieselbe am günstigsten ausfallen würde. Zu diesem Zwecke wurden folgende Versuche angestellt:

1. Je 5 gr Isothujon wurdenn mit einer Lösung von 10 gr Jodwasserstoffsäure in wenig Eisessig versetzt, eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erwärmt, wobei die Flüssigkeit eine dunkelrotbraune Färbung annahm, und zu der Lösung nach dem Erkalten sofort Zinkstaub gefügt. Dann wurde das Gemisch 12 Stunden stehen gelassen und verarbeitet.

Resultat: Das Oxim vom Schmelzpunkt 103—104 ° wurde in sehr geringer Aubeute erthalten.

2. Je 5 gr Isothujon wurden mit 10 gr Jodwasserstoffsäure in Eisessig zwei Tage stehen gelassen und nach Zusatz von Zinkstaub verarbeitet.

Resultat: Das aus dem Oel dargestellte Oxim war Isothujonoxim.

3. Je 5 gr Isothujon wurden nach dem Erwärmen mit 10 gr Jodwasserstoffsäure und wenig Eisessig fünf Tage stehen gelassen und verarbeitet.

Resultat: Schlechte Ausbeute.

4. Derselbe Versuch wie unter No. 3 nach Zusatz von rotem Phosphor.

Resultat: Die Ausbeute war mangelhaft.

5. 20 gr Isothujon wurden mit Eisessig und Jodwasserstoffsäure unter Zusatz von rotem Phosphor erwärmt und 24 Stunden stehen gelassen.

Resultat: Sehr geringe Ausbeute an dem Oxim vom Schmelzpunkt 103—104 °.

6. 20 gr Isothujon wurden mit Eisessig und Jodwasser-

stoffsäure nach Zusatz von rotem Phosphor ohne jegliches Erwärmen 24 Stunden bei Zimmertemperatu stehen gelassen.

Resultat: Gute Ausbeute an dem Oxim vom Schmelzpunkt 103—104 °.

Aus diesen Versuchen ist ersichtlich, dass das Erwärmen einen ungünstigen Einfluss auf die Reaction ausübt, und diese am besten in der Kälte bei Gegenwart von rotem Phosphor verläuft.

Das Oxim vom Schmelzpunkt 103—104 ° wurde analysiert.

Berechnet für $C_{10}H_{18}NOH$:	Gefunden:
C = 71,00 %.	C = 70,78 %.
H = 11,24 %.	H = 11,35 %.

Semicarbazon des Ketons aus Isothujon.

Das Semicarbazon des neuen Ketons wurde nach mehreren Wochen fest und schmolz dreimal aus abs. Alkohol umkrystallisiert unscharf bei 197—198 °.

Thujon.

Condensationsprodukt des Thujons mit Benzaldehyd.

Drei Gramm Natrium wurden in möglichst wenig abs. Alkohol gelöst. Nachdem sich die Lösung bis auf Zimmertemperatur abgekühlt hatte, wurde in dieselbe das Gemisch von 7 gr Benzaldehyd und 10 gr Thujon eingetragen. Dabei nahm die Flüssigkeit unter geringer Erwärmung eine tief rotbraune Färbung an. Nach dem Erkalten der Mischung wurde der Kolben, in welchem die Operation vorgenommen war, gut verkorkt und 24 Stunden stehen gelassen. Darauf wurde mit Wasserdampf abgeblasen, wobei zuerst der Alkohol und dann ein Öl überging, welches noch einen schwachen Geruch nach Thujon zeigte. Das Öl wurde im Scheidetrichter abgehoben und der Destillation im Vacuum unterworfen.

Der Vorlauf bestand aus Wasser neben einer minimalen Menge Öl, der Hauptteil ging unter 13—14 mm Druck zwischen 180 und 190° über. Diese Fraction wurde für sich nochmals im Vacuum destilliert und dann analysiert, da das Produkt keine Neigung zum Erstarren zeigte und auch nach längerem Stehen keine Krystalle ausschied.

Berechnet für $C_{17}H_{20}O$:	Gefunden:
C=85,00%	C=85,20%
H=8,33 „	H=8,16 „

Behandlung des Thujons mit Jodwasserstoffsäure.

Nach der Vorschrift von *Knoevenagel*[1]) wurden in einer Lösung von 17 gr Jodwasserstoffsäure vom spec. Gewicht 1,9 in Eisessig 20 gr Thujon gefügt, und darauf 160 gr Eisessig nachgetragen. Das Gemisch wurde 36 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen, und dann unter Kühlung mit kleinen Portionen Zinkstaub versetzt, bis die dunkelbraune Farbe der Flüssigkeit verschwunden war.

Nachdem dieses Gemisch 24 Stunden bei Zimmertemperatur gestanden hatte, wurde es auf dem Wasserbade erwärmt, bis eine Probe desselben die *Bayer*'sche[2]) Jodreaction nicht mehr zeigte, wozu ein Erwärmen von etwa 20 Minuten erforderlich ist. Dann wurde vom Zinkstaub abfiltriert, dieser mit Eisessig nachgewaschen, und schliesslich das Filtrat mit Natronlauge übersättigt. Dabei schied sich ein gelbes Öl aus, welches mit Wasserdampf überdestilliert wurde.

Es wurde nun der Versuch gemacht, aus einer Probe des Öls das Oxim darzustellen; dieses wurde indessen nicht fest.

Daher war anzunehmen, dass das erhaltene Produkt keinen einheitlichen Körper darstellte, und der Versuch wurde wiederholt, weil das Material nicht ausreichte, um bei einem Reinigungsprozess eine befriedigende Ausbeute zu geben.

Bei dem zweiten Versuche wurde die Lösung von dem Thujon und der Jodwasserstoffsäure in Eisessig etwa 15 Minuten

[1]) Ann. 298, S. 150.
[2]) Ann. 277, S. 99.

auf dem Wasserbade erwärmt und darauf wie das erste Mal behandelt. Das so gewonnene Öl wurde mit einer etwa dreiprocentigen Lösung von Kaliumpermanganat durchgeschüttelt und dann mit Wasserdampf abdestilliert. Auch dieses Mal gelang es nicht, ein festes Oxim zu erhalten. Es wurde dann endlich ein dritter Versuch unter folgenden Bedingungen gemacht:

Je 10 gr Thujon wurden mit Jodwasserstoffsäure in Eisessiglösung unter Zusatz von rotem Phosphor 2 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt und dann einen Tag stehen gelassen. Hierauf wurde wie bei dem ersten Versuche verfahren, das erhaltene Öl mit Kaliumpermanganatlösung durchgeschüttelt, um es vom Thujon zu befreien.

Das Oxim aus dem so gewonnenen Öl war zunächst flüssig, aber nach zwei Tagen zu langen Nadeln erstarrt, die nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol den charakteristischen Schmelzpunkt des Isothujonoxims 119—120° zeigten.

Behandlung des Thujons mit Ammoniumformiat.

Nach dem Verfahren von *Leuckart* wurden je 20 gr Thujon mit 24 gr Ammoniumformiat, welches über Schwefelsäure im Exsiccator getrocknet war, in einem mit langen Steigrohr versehenen Kolben etwa 20–30 Stunden auf dem Sandbade gekocht.

In dem Masse, wie die Flüssigkeit im Kolben immer heftiger zu stossen begann, sonderte sie sich allmählich deutlich in zwei Schichten, von denen die untere hellgelb, die obere braungelb gefärbt war und schliesslich eine dunkelbraune Farbe annahm.

Nach dem Erhitzen wurde das unveränderte Thujon mit Wasserdampf abgeblasen, und der dickflüssige Kolbenrückstand in Äther aufgenommen; darauf wurde der Äther abdestilliert und die Formylverbindung im Vacuum rectificiert.

Nach dem wässerigen Vorlauf ging unter 56 mm Druck zwischen 215 und 220° der Hauptteil des Produktes über als eine hellgelbe Flüssigkeit. Diese wurde nun zur Verseifung 2 bis 3 Stunden in einem mit möglichst langem Steigrohr versehenen Rundkolben auf dem Sandbade mit dem fünffachen Vo-

lumen conc. Salzsäure gekocht. Das obere Ende des Steigrohrs war umgebogen und durch einen kurzen Gummischlauch mit einer langen Glasröhre versehen, deren Spitze ganz wenig, um das Aufsaugen des Wassers zu verhindern, in eine Schaale mit Wasser eintauchte, damit das Entweichen der lästigen Salzsäuredämpfe vermieden wurde.

Die Flüssigkeit im Kolben nahm beim Kochen eine schwarzgrüne Farbe an und verharzte zum Teil. Die harzige Masse wurde nach dem Erkalten abfiltriert und nochmals mit conc. Salzsäure behandelt, wobei ein geringer Teil derselben in Lösung ging. Beide Flüssigkeiten wurden dann vereinigt, auf dem Wasserbade stark eingeengt.

Die Flüssigkeit im Kolben nahm beim Kochen eine schwarzgrüne Farbe an und verharzte zum Teil. Die harzige Masse wurde nach dem Erkalten abfiltriert und nochmals mit conc. Salzsäure behandelt, wobei ein geringer Teil derselben in Lösung ging. Beide Flüssigkeiten wurden dann vereinigt, auf dem Wasserbade stark eingeengt und mit Natronlauge übersättigt. Es schied sich unter Entwicklung weisser Nebel die freie Base in Gestalt eines dunkelbraunen Öles ab, das einen sehr üblen Geruch hatte.

Die Base wurde in Äther aufgenommnn, nachdem sie unter Abschluss der Luft mit Wasserdampf überdestilliert war und die ätherische Lösung mit Atzkali getrocknet. In die trockene ätherische Lösung wurde darauf Salzsäuregas eingeleitet, um das salzsaure Salz der Base zu gewinnen. Es entstand zunächst ein weisser Niederschlag, der aber unter dem Einfluss der Salzsäure schnell in eine schwarzrote Flüssigkeit überging. Diese schied mit Natronlauge versetzt die Base wieder aus, welche nunmehr im Vacuum fractioniert wurde. Sie ging unter 10—12 mm Druck zwischen 120 und 130° über.

Das Chlorhydrat der Base aus Thujon.

Das wässerige Destillat der Base zeigte nach dem Ausäthern noch im hohen Grade den charakteristischen Basengeruch. Es wurde daher mit Salzsäure angesäuert und zur Trockene gedampft. Der stark verunreinigte Rückstand wurde mit heissem

Wasser ausgelangt, abfiltriert und das Filtrat auf dem Wasserbade eingeengt, dabei schied sich das Chlorhydrat der Base aus. Dasselbe wurde aus Methylalkohol umkrystallisiert und so in sehr schönen wasserhellen Tafeln von quadratischer Form erhalten, die den Schmelzpunkt 191 -- 192° zeigten.

Harnstoff der Base aus Thujon.

Der Harnstoff der Base wurde aus ihrem Chlorhydrat dargestellt und schmolz nachdem Umkrystsllisieren aus Methylalkohol bei 205 – 206°. Der Harnstoff ist in heissem Wasser ziemlich leicht löslich, darf aber nicht daraus umkrystallisiert werden, da er so nicht rein zu erhalten ist.

Analyse des Harnstoffs

Berechnet für $C_{11}H_{22}N_2O$:	Gefunden:
C=66,66 %	C=66,44 %
H 11,11 „	H 11,25 „

Vergleich der Base aus Thujon mit Thujamenthylamin.

Wenn wir die Schmelzpunkte des Chlorhydrates und des Harnstoffs dieser Base mit denjenigen der entsprechenden Derivate des Thujamenthylamins $C_{10}H_{19}NH_2$ vergleichen, und dazu die Analyse des Harnstoffs in Betracht ziehen, die nicht auf eine Base $C_{10}H_{17}NH_2$ sondern $C_{10}H_{19}NH_2$ stimmt, so finden wir eine vollkommene Übereinstimmung zwischen der aus Thujon durch Kochen mit Ammoniumformiat dargestellten Base und dem Thujamenthylamin. Zum Vergleich der beiden Basen sei hier folgende Uebersicht aufgestellt:

Base aus Thujon.	Thujamenthylamin.
Chorhydrat.	Chlorhydrat.
Schmpt. 191—192°.	Schmpt. 192 – 193°.
Harnstoff.	Harnstoff.
Schmpt. 205—206°.	Schmpt. 205—206°.

Analyse des Harnstoffs.

Berechnet für den Harnstoff aus $C_{10}H_{17}NH_2$.	Berechnet für den Harnstoff aus $C_{10}H_{19}NH_2$
C = 67,34 %	C = 66,66 %.
H = 10,20 „	H = 11,11 „

Gefunden für den Harnstoff aus der Formylbase

C = 66,44 %

H = 11,25 „

Zum weiteren Vergleich beider Basen wurden ihre salzsauren Salze der trockenen Destillation unterworfen. Bekanntlich zersetzen sich dabei nur die Chlorhydrate ungesättigter Basen glatt unter Abscheidung eines Kohlenwasserstoffs, es war daher vorauszusehen, dass das Thujamenthylaminchlorhydrat unzersetzt überdestillieren würde. Dieselbe Erscheinung musste aber auch das Chlorhydrat der Base aus dem Thujon zeigen, falls sie mit dem Thujamentylamin identisch war.

In der That destillierten die Salze beider Basen unter Abscheidung einer minimalen Menge von Flüssigkeit, die den Geruch eines Kohlenwasserstoffs zeigte, unzersetzt über.

Aus den so gereinigten Chlorhydraten wurden wiederum die Harnstoffe dargestellt, deren Schmelzpunkte nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol bei folgenden Temperaturen lagen:

Harnstoff der Formylblase	Harnstoff aus Thujamenthylamin
Schmpt 206—207 °.	Schmpt. 206—206,5 °.

Phenylharnstoff der Base aus Thujon.

Zu der Base wurde auch die berechnete Menge Carbanil gefügt und das Gemisch in einem gut verkorkten Erlenmeyerkolben unter den Exsiccator gestellt. Als sich nach längerer Zeit aus der Flüssigkeit noch keine Krystalle ausgeschieden hatten, wurde vorsichtig etwas trockener Petroläther darübergeschichtet, da sich durch langsames Verdunsten desselben unter dem Exsiccator in ähnlichen Fällen häufig die Krystallisation

bewirken lässt. Das Mittel war indessen erfolglos und der Phenylharnstoff liess sich nicht in krystallisiertem Zustande erhalten.

Harnstoff aus dem Thujylamin.

Nachdem die Identität des Thujamenthylamins und der aue dem Thujon durch Erhitzen mit Ammoniumformiat erhalte nen Base nachgewiesen war, sollte anderseits auch gezeigt wer den in wie weit sich die zum Vergleich herangezogenen Derivate des Thujamenthylamins von denen des Thujylamins unterschieden.

Zu diesem Zwecke wurde der Harnstoff des Thujylamins, welcher bisher noch unbekannt war, dargestellt.

Nachdem die Base durch Reduction des Oxims auf bekanntem Wege erhalten war, wurde sie im trockenen Aether gelöst; in die ätherische Lösung wurde trockenes Salesäuregas eingeleitet, welches das Chlorhydrat der Base ausfällte.

Die wässerige Lösung des Chlorhydrats wurde erwärmt und nachdem sie mit einigen Tropfen Essigsäure angesäuert war, mit einer gleichfalls heissen concentrierten wässerigen Lösung von Kaliumcyanat versetzt.

Die Flüssigkeit wurde dann so lange erwärmt, bis der Harnstoff sich in dicken weissen Flocken ausschied.

Der Harnstoff schmolz nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Methylalkohol bei 171,5—172,5°.

Bei dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol muss man indessen sehr viel Lösungsmittel anwenden, damit der Harnstoff allmählich erst in der Kälte in grossen glänzenden Blättchen sich ausscheidet. Andernfalls erhält man beim Erkalten der Flüssigkeit den Harnstoff als eine weisse Masse, die nicht den schönen Glanz der langsam auskrystallisierten Blättchen hat, und infolge ganz minimaler Verunreinigungen einen bedeutend tieferen Schmelzpunkt zeigt.

Analyse des Harnstoffs.

Angewendet 0,0825 gr.

Berechnet für $C_{11}H_{20}N_2O$:	Gefunden:
C = 67,34 %	C = 66,90 %
H = 10,20 „	H = 10,42 „

Um den Unterschied zwischen dem Thujylamin und der Base, welche aus dem Thujon durch Erhitzen mit Ammoniumformiat erhalten war, darzulegen, sei hier noch folgende Übersicht aufgestellt.

Thujylamin	**Base aus Thujon** (mit Ammoniumformiat)
Harnstoff	Harnstoff
Schmpkt. 171,5 – 172,5 °	Schmpkt. 205 – 206 °
Chlorhydrat	Chlorhydrat
Schmpkt. (nach *Wallach* 260 – 261 °)	Schmpkt. 191 – 192 °

Zusammenfassung.

1. Aus dem Thujon wurde eine flüssige Benzylidenverbindung dargestellt, welche unter 13 mm Druck bei 180 bis 190 ° siedet.

2. Durch Behandlung von Thujon mit Ammoniumformiat wurde eine Base erhalten, die sich mit dem Thujamenthylamin als identisch erwies.

3. Durch Behandlung von Thujon in Eisessiglösung mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor wurde ein Keton erhalten, dessen Oxim den charakteristischen Schmelzpunkt des Isothujonoxims hat und mit diesem als identisch angesehen werden darf.

4. Aus dem Isothujon wurde in Eisessiglösung mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor ein Keton erhalten, welches höchstwahrscheinlich als Tetrahydrocarvon anzusprechen ist.

5. Aus dem Thujamenthonoxim wurde durch Reduction eine

Base dargestellt, welche unter gewöhnlichem Druck bei 198—200° siedet.

6. Aus dem Thujamenthylamin wurde das Keton regeneriert, welches mit dem Thujamenthon identisch ist.

7. Durch Einleiten von Ammoniak in die trockene ätherische Lösung des aus Thujamenthon gewonnenen Oxydationsproduktes wurde ein stickstoffhaltiger Körper erhalten, welcher bei 172—173° schmilzt und die empirische Zusammensetzung $C_{10}H_{19}O_2N$ hat.

Vorliegende Arbeit wurde in dem Laboratorium der Universität Göttingen unter Leitung des Herrn Geheimrats Professor Dr. *Wallach* ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem verehrten Lehrer an dieser Stelle meinen aufrichtigen Dank auszusprechen für die mir erwiesene Güte und Unterstützung.

Ebenso sage ich Herrn Dr. *Kötz* meinen herzlichsten Dank.

Thesen.

I.

Es ist wünschenswert, dass der Staat in allen grösseren Städten chemische Institute für gerichtliche und hygienische Untersuchungen errichtet.

II.

Das Schema des periodischen Systems der Elemente bedarf der Erweiterung.

III.

Eine Preissteigerung des Aethers schadet der Wissenschaft.

Lebenslauf.

Der Verfasser wurde am 6. Februar 1875 zu Marne in Holstein geboren. Nachdem er das Gymnasium Martino-Catharineum zu Braunschweig absolviert hatte, widmete er sich dem Studium der Chemie. Er studierte 6 Semester in Göttingen, 1 in Kiel, 1 in Freiburg im Breisgau und wurde darauf als Assistent am Nahrungsmittel-Untersuchungsamt in Kiel angestellt.

Meine akademischen Lehrer waren folgende Herren:

in Göttingen: *Baumann, Fischer, Kerp, Liebisch, Lorenz, Riecke, Wallach;*

in Kiel: *Curtius, Deussen, Lenard, Matthaei, Reincke;*

in Freiburg: *Claus, Himstedt, Willgerodt.*

Ich arbeitete in den Laboratorien der Herren Professoren: *Wallach, Riecke, Curtius, Claus, Reincke.*

Allen meinen hochverehrten Lehrern sage ich auch an dieser Stelle meinen aufrichtigen Dank.

Der hohen philosophischen Fakultät der Universität Kiel spreche ich meinen herzlichsten Dank aus für die gütige Erlaubnis, bei ihr promovieren zu dürfen.